

16.9.2004

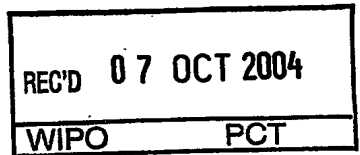
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年    9 月 1 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 3 2 7 5 0 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :      [ J P 2 0 0 3 - 3 2 7 5 0 9 ]



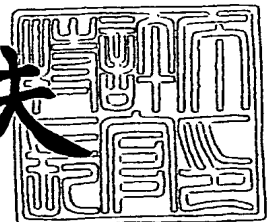
出 願 人      帝 人 株 式 会 社  
Applicant(s):

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年    6 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 5 5 5 1

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P37056  
【提出日】 平成15年 9月19日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C01B 31/08  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内  
    【氏名】 櫻井 博志  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内  
    【氏名】 平田 滋己  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内  
    【氏名】 佐脇 透  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003001  
    【氏名又は名称】 帝人株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100099678  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 三原 秀子  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 206048  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0203001

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

表面に細孔を有する活性炭において、その細孔直径が 0. 1 ~ 2 0 0 n m の範囲にあり、かつ、活性炭が繊維形状で、その繊維径が 1 0 0 0 n m 未満であることを特徴とする、繊維状活性炭。

**【請求項 2】**

細孔直径 2 n m 以上の比表面積と全比表面積との比が 0. 3 以上である、請求項 1 記載の繊維状活性炭。

**【請求項 3】**

全比表面積が 1 0 0 ~ 5 0 0 0 0 m<sup>2</sup> / g の範囲にある、請求項 1 記載の繊維状活性炭。

**【請求項 4】**

請求項 1 記載の繊維状活性炭からなる不織布。

**【請求項 5】**

溶媒に溶解した繊維状活性炭の出発原料溶液を製造する段階と、前記溶液を静電紡糸法にて紡糸する段階と、前記紡糸によって捕集基板に累積される繊維状活性炭の前駆体を製造する段階と、前記前駆体を賦活処理に付して繊維状活性炭を得る段階とを含む、繊維状活性炭の製造方法。

**【請求項 6】**

賦活処理を、水蒸気賦活及び／又はアルカリ賦活によって行う、請求項 5 記載の製造方法。

**【請求項 7】**

賦活処理を施す前に、酸素存在雰囲気下で処理を行う、請求項 5 記載の製造方法。

**【請求項 8】**

繊維状活性炭の出発原料がポリアクリロニトリルである、請求項 5 記載の製造方法。

**【請求項 9】**

熱可塑性樹脂と繊維状活性炭の出発原料とから実質的になる混合物を紡糸して前駆体繊維を形成する段階と、該前駆体繊維を安定化処理に付して該前駆体繊維中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維を形成する段階と、安定化前駆体繊維から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体を形成する段階と、繊維状炭素前駆体を炭素化もしくは黒鉛化処理して炭素繊維を得る段階と、得られた炭素繊維を賦活して繊維状活性炭を得る段階とを含む、繊維状活性炭の製造方法。

**【請求項 1 0】**

賦活処理を、水蒸気賦活及び／又はアルカリ賦活によって行う、請求項 9 記載の製造方法。

**【請求項 1 1】**

繊維状活性炭の出発原料がポリアクリロニトリルである、請求項 9 記載の製造方法。

**【請求項 1 2】**

繊維状活性炭の出発原料がピッチである、請求項 9 記載の製造方法。

**【請求項 1 3】**

ピッチがメソフェーズピッチである、請求項 9 記載の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】繊維状活性炭およびこれよりなる不織布

【技術分野】

【0001】

本発明は繊維状活性炭およびこれよりなる不織布に関し、更に詳しくは、例えば上水用、排水処理用、大気用などの不純物除去フィルター、電気二重層キャパシターの材料として好適に用いることの出来る、繊維状活性炭およびこれよりなる不織布に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、機能性をさらに向上させた活性炭が要求されつつあり、各種の検討がなされている。

【0003】

従来の繊維状活性炭は、粒状活性炭の製造と同じく、原理的には繊維状の炭素を800℃以上の高温下において、ガス化反応、いわゆる賦活反応させることで製造される。その繊維径は一般的に5～20μmである。また、吸着速度が粒状活性炭の100～1000倍という特徴を有している。しかし、一方で、細孔径のほとんどが2nm未満のマイクロ孔から構成されている。このため、例えば排水処理において、フマル酸のような巨大分子を捕捉することが出来ず、後の塩素処理でトリハロメタンなどの有害物質を作り出すなどの問題があった。

【0004】

また、例えば電気二重層キャパシターとして使用する場合においても、静電容量には細孔直径2nm以上の比表面積部分が関与しているといわれている。また、硫酸水溶液を溶媒とする水溶液系キャパシターでも、高電流密度、低温での性能は2nm以上の比表面積部分が静電容量に寄与していると考えられている。このため、細孔直径2nm以上の繊維状活性炭の製造が望まれていた。

【0005】

上記を解決する方法として、例えば炭素質原料を水蒸気賦活したものをさらにアルカリ賦活する、あるいは炭素質原料を炭化した後、酸化処理し、さらにアルカリ賦活することで、細孔径2nm以上のメソ孔の比表面積が1000m<sup>2</sup>/g以上である活性炭を製造する方法が開示されている（例えば、特許文献1等参照。）。また、ピッチ、フェノール樹脂等の炭素前駆体に希土類金属錯体を添加し、水蒸気賦活することによりメソ孔の発達した活性炭を製造する方法などが開示されている（例えば、非特許文献1参照。）。

【0006】

しかし、これらの方法で得た活性炭は粒状であるため、成型性・加工性が悪いといった問題があった。また、従来の繊維状活性炭は先に述べたように、その繊維径が5～20μmであって、見かけの表面積は小さく、さらなる繊維径の極細化が望まれていた。

【0007】

【特許文献1】特開平8-119614号公報

【非特許文献1】第29回炭素材料学会年会要旨集（2002）92頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、上記従来技術が有していた問題を解決し、成型、加工性に優れるとともに、見掛け表面積の大きな活性炭を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記従来技術に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の目的は、

表面に細孔を有する活性炭において、その細孔直径が0.1～200nmの範囲にあり、かつ、活性炭が繊維形状で、その繊維径が1000nm未満であることを特徴とする、

繊維状活性炭によって達成することができる。

【発明の効果】

【0010】

本発明の繊維状活性炭は、0.1～200 nmの細孔直径を有し、かつその繊維径が1000 nm未満である。上記繊維状活性炭からなる不織布、または繊維状活性炭は、従来の方法で得られる繊維状活性炭に比べ、繊維径が細い、巨大分子、イオンを捕捉できる2 nm以上のメソ孔を全比表面積の3割以上占めるなどの特徴を有する。このため、本発明の繊維状活性炭およびその不織布は、例えば上水用、排水処理用、大気用などの不純物除去フィルター、電気二重層キャパシターとして利用することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の繊維状活性炭は、直径が0.1～200 nmの細孔を有する。ここで、繊維状活性炭の細孔直径が0.1 nm未満であると、分子をほとんど吸着することが出来ず、一方で200 nmを越えると、巨大分子を吸着することは出来るが、全比表面積が非常に小さくなり、活性炭としての効果が低下する。該細孔直径の好ましい範囲は0.3～150 nmである。

【0012】

また、本発明の繊維状活性炭は、形状が繊維状であって、その繊維径が1000 nm未満であることが必要である。本発明の繊維状活性炭は例えば、炭素前駆体繊維に賦活処理を施すことで製造されるが、この時、繊維状活性炭の繊維径が極細化するにつれて見かけの表面積が増大する。このため、極細化が進むにつれて繊維状活性炭の全比表面積も増大する。繊維状活性炭の全比表面積を増大させるためには繊維径は細いほど好ましいが、細孔径よりも細くなると繊維状活性炭の切断が生じる。このため、繊維状活性炭の繊維径としては、細孔直径よりも大きく800 nm以下、さらには細孔直径よりも大きく500 nm以下であることが好ましい。

【0013】

本発明の繊維状活性炭は、窒素吸着等温線から求めた細孔直径2 nm以上の比表面積と全比表面積との比が0.3以上であることが好ましい。細孔直径2 nm以上の比表面積と全比表面積との比が0.3以上であるときには、巨大分子をほぼ吸着することが出来る。

【0014】

より好ましい細孔直径2 nm以上の比表面積と全比表面積との比は0.4以上である。なお、細孔直径2 nm以上の比表面積と全比表面積との比が0.9を超えると全比表面積の低下を引起すことがある。このため、この比は0.3～0.9の範囲にあることが好ましく、0.4～0.9の範囲にあることが特に好ましい。

【0015】

本発明の繊維状活性炭は、全比表面積が100～50000 m<sup>2</sup>/gの範囲にあることが好ましい。全比表面積が100 m<sup>2</sup>/g以上であると、吸着量が更に向上する。全比表面積のより好ましい範囲としては500～50000 m<sup>2</sup>/g、さらには1000～50000 m<sup>2</sup>/gである。

本発明においては、上記の繊維状活性炭を不織布とすることもできる。

【0016】

次に、本発明の繊維状活性炭を製造方法のうち、好ましいいくつかの態様について説明する。

本発明の繊維状活性炭の出発原料としては、特に限定はされないが、例えばピッチ、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドなどを例示することが出来る。これらの中でも、ピッチとポリアクリロニトリルが好ましい。なお、ピッチの中ではメソフェーズのピッチが特に好ましい。

【0017】

上記繊維状活性炭の出発原料から繊維状活性炭を製造する方法を、「繊維状活性炭の前

駆体繊維の製造方法」、「繊維状活性炭の前駆体繊維から繊維状活性炭を製造する方法」の順に詳述する。

#### 【0018】

##### 「繊維状活性炭の前駆体の製造方法」

繊維状活性炭の前駆体を製造する一例としては、例えば静電紡糸法、ブレンド紡糸法を挙げることができる。以下、静電紡糸法、ブレンド紡糸法の順に詳述する。

#### 【0019】

##### 「静電紡糸法」

静電紡糸法では、溶媒に溶解した繊維状活性炭の出発原料溶液を電極間に形成された静電場中に吐出し、形成される繊維状物質を捕集基板に累積することで、繊維状活性炭の前駆体を製造することができる。なお、繊維状活性炭の前駆体繊維とは、既に溶液の溶媒が留去され、多孔質繊維、繊維積層体となっている状態のみならず、いまだ溶液の溶媒を含んでいる状態も指している。

#### 【0020】

ここで、静電紡糸法で用いる装置について説明する。本発明で用いる電極は、金属、無機物、または有機物のいかなるものでも導電性を示しさえすれば良い。また、絶縁物上に導電性を示す金属、無機物、または有機物の薄膜を持つものであっても良い。本発明における静電場は一对又は複数の電極間で形成されており、いずれの電極に高電圧を印加しても良い。これは例えば電圧値が異なる高電圧の電極が2つ（例えば15kVと10kV）と、アースにつながった電極の合計3つの電極を用いる場合も含み、または3本を越える数の電極を使う場合も含むものとする。

#### 【0021】

次に静電紡糸法による繊維状活性炭の前駆体の製造手法について更に詳細に説明する。まず、繊維状活性炭の出発原料を溶媒に溶解した溶液を製造する段階がある。繊維状活性炭の出発原料を溶解した溶液の濃度は、1～30重量%であることが好ましい。濃度が1重量%より小さいと、濃度が低すぎるため繊維構造体を形成することが困難となり好ましくない。また、30重量%より大きいと得られる繊維構造体の繊維径が大きくなり好ましくない。より好ましい濃度は2～20重量%である。

#### 【0022】

静電紡糸法による繊維状活性炭の前駆体の製造においては、溶媒は単独で用いても良く、複数の溶媒を組み合わせても良い。該溶媒としては、繊維状活性炭の出発原料を溶解し、かつ静電紡糸法にて紡糸する段階で蒸発し、繊維を形成するものであれば特に限定されないが、例えば、アセトン、クロロホルム、エタノール、イソプロパノール、メタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、水、ベンゼン、ベンジルアルコール、1,4-ジオキサン、プロパノール、塩化メチレン、四塩化炭素、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、フェノール、ピリジン、トリクロロエタン、酢酸、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、N-メチルモルホリン-N-オキシド、1,3-ジオキソラン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

#### 【0023】

また、繊維状活性炭の出発原料としては上記溶媒に溶解するものであって、活性炭となりうるものであればいずれを用いることができるが、ポリアクリロニトリル、アラミド、ポリカルボジイミド、ポリベンゾアゾールを好ましく用いることができる。

#### 【0024】

次に前記溶液を静電紡糸法にて紡糸する段階について説明する。該溶液を静電場中に吐出するには、任意の方法を用いることができる。

#### 【0025】

以下、図1を用いて更に具体的に説明する。

注射器の筒状の溶液保持槽（図1中3）の先端部に適宜の手段、例えば高電圧発生器（図1中6）にて電圧をかけた注射針状の溶液噴出ノズル（図1中1）を設置して、溶液（図1中2）を溶液噴出ノズル先端部まで導く。接地した繊維状物質捕集電極（図1中5）

から適切な距離で該溶液噴出ノズル（図 1 中 1）の先端を配置し、溶液（図 1 中 2）が該溶液噴出ノズル（図 1 中 1）の先端部から噴出させ、このノズル先端部分と繊維状物質捕集電極（図 1 中 5）との間で繊維状物質を形成させることができる。静電紡糸法においては、電極間に静電場を形成できれば電解の向きには依存しないため、注射針状の溶液噴出ノズルを接地し、繊維状物質捕集電極に電圧をかけても良い。

#### 【0026】

また他の態様として、図 2 を以って説明すると、該溶液の微細滴（図示せず。）を静電場中に導入することもでき、その際の唯一の要件は溶液（図 2 中 2）を静電場中に置いて、繊維化が起こりうるような距離に繊維状物質捕集電極（図 2 中 5）から離して保持することである。例えば、溶液噴出ノズル（図 2 中 1）を有する溶液保持槽（図 2 中 3）中の溶液（図 2 中 2）に直接、繊維状物質捕集電極に対抗する電極（図 2 中 4）を挿入することもできる。

#### 【0027】

該溶液をノズルから静電場中に供給する場合、数個のノズルを並列的に用いて繊維状物質の生産速度を上げることもできる。また、電極間の距離は、帯電量、ノズル寸法、溶液のノズルからの噴出量、溶液濃度等に依存するが、電極間の電位差が 10 kV 程度のときには 5 ~ 20 cm の距離が適当であった。また、印加される静電気電位差は、一般に 3 ~ 100 kV、好ましくは 5 ~ 50 kV、一層好ましくは 5 ~ 30 kV である。所望の電位差は従来公知の任意の適切な方法で作れば良い。

#### 【0028】

上記二つの態様は、電極が捕集基板を兼ねる場合であるが、電極間に捕集基板となりうる物を設置することで、電極と別に捕集基板を設け、そこに繊維積層体を捕集することも出来る。この場合、例えばベルト状物質を電極間に設置して、これを捕集基板とすることで、連続的な生産も可能となる。

#### 【0029】

次に捕集基板に累積される繊維積層体を得る段階について説明する。本発明においては、該溶液を捕集基板に向けて曳糸する間に、条件に応じて溶媒が蒸発して繊維状物質が形成される。通常室温であれば捕集基板上に捕集されるまでの間に溶媒は完全に蒸発するが、もし溶媒蒸発が不十分な場合は減圧条件下で曳糸しても良い。この捕集基板上に捕集された時点では少なくとも前記繊維平均径と繊維長とを満足する繊維構造体（通常は不織布状）が形成されている。また、曳糸する温度は溶媒の蒸発挙動や紡糸液の粘度に依存するが、通常は、0 ~ 50℃の範囲である。

#### 【0030】

上記の方法で得られた繊維状活性炭の前駆体を焼成することで目的とする繊維状活性炭または繊維状活性炭からなる不織布を製造することができる。焼成条件としては、不活性ガス雰囲気下で 100 ~ 1500℃の処理を行うのが好ましい。なお、上記処理を施す前に、前もって酸素存在雰囲気下で処理を行っておくことも好ましい。

#### 【0031】

##### 「ブレンド紡糸法」

ブレンド紡糸法では、繊維状活性炭の出発原料と熱可塑性樹脂とから実質的になる混合物を紡糸後、繊維状活性炭の出発原料を安定化处理し、次いで熱可塑性樹脂を除去することで、繊維状炭素前駆体を製造することができる。

#### 【0032】

以下、ブレンド紡糸法に関して詳細に説明する。ブレンド紡糸法では、まず熱可塑性樹脂と繊維状活性炭の出発原料とから実質的になる混合物を製造する。

#### 【0033】

ここで、熱可塑性樹脂としては特に限定されないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ 4-メチルペンテン-1 などのポリオレフィン、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート等のポリアクリレート系ポリマー、ポリスチレン、ポリカーボネート等が好ましく使用される。これらの中でも、特にポリエチレン、ポリ 4-メチルペンテン

ー 1 などのポリオレフィン系が好ましく使用される。

【0034】

また、繊維状活性炭の出発原料としてはピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドなどが好ましく使用されるが、これらの中でもポリアクリロニトリル、ピッチが特に好ましく、メソフェーズのピッチが最も好ましく使用される。

【0035】

熱可塑性樹脂と繊維状活性炭の出発原料とのブレンド比率は、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して繊維状活性炭の出発原料を 1～150 重量部仕込むのが好ましい。上記熱可塑性樹脂と繊維状活性炭の出発原料の混合方法としては、溶融混練が好ましく、例えば一軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー等の従来の設備で混合物を製造することができる。

【0036】

次に上記で得た熱可塑性樹脂と繊維状活性炭の出発原料の混合物を紡糸する。この工程では、溶融状態にある混合物を紡糸することで繊維状活性炭の出発原料が熱可塑性樹脂中で繊維状に引き伸ばされる。なお、紡糸で得た成型体を延伸しても良い。

【0037】

次に紡糸で得た成型体を安定化（不融化、耐炎化とも称する）する。この工程は、繊維状活性炭の前駆体繊維を製造するのに必要な工程であって、この工程を実施せずに次工程である熱可塑性樹脂の除去を行った場合、繊維状活性炭の出発原料が熱分解したり、メルトしたりして繊維状態を崩壊させるなどの問題が生じる。安定化の方法としては酸素などのガス気流処理、酸性水溶液などの溶液処理など、公知の方法で行うことができるが、生産性の面からガス気流下での安定化が好ましい。なお、繊維状活性炭の出発原料を速やかに安定化させるという点から、酸素および／または沃素、臭素ガスを含む混合ガスを用いることが好ましい。上記安定化により、繊維状活性炭の出発原料の軟化点は著しく上昇するが、目的とする繊維状活性炭の前駆体繊維を得るために、軟化点が 350℃以上好ましくは 450℃以上であることが良い。

【0038】

次に安定化処理した成型体から熱可塑性樹脂を除去することで、目的とする繊維状活性炭の前駆体繊維を得ることが出来る。熱可塑性樹脂の除去の方法としては特に限定はされないが、熱分解もしくは溶媒による溶解により達成されることが好ましく、いずれの方法を取るかは使用する熱可塑性樹脂により決まる。熱分解の条件としては使用する熱可塑性樹脂により異なるが、400℃以上好ましくは 450℃以上で処理するのが好ましい。また、溶媒溶解の条件としても使用される熱可塑性樹脂により異なり、より溶解性の高い溶媒を使用することが好ましい。例えば、ポリカーボネートにおいては塩化メチレンやテトラヒドロフランであり、ポリエチレンにおいてはデカリンやトルエンなどが好ましく使用される。なお、熱可塑性樹脂を除去した後に得られる繊維状活性炭の前駆体繊維を、窒素雰囲気下でさらに 450～1500℃で処理しても良い。

【0039】

「繊維状活性炭の前駆体繊維から繊維状活性炭を製造する方法」

上記で得た繊維状活性炭の前駆体繊維から繊維状活性炭を製造する方法としては、通常の賦活方法、水蒸気賦活やアルカリ賦活あるいはこれら二つの方法を組み合わせた方法により製造することができる。

【0040】

水蒸気賦活の方法としては、通常の粒状活性炭の賦活方法であり、水蒸気の存在下で 700℃～1500℃の温度で行なわれる。より好ましい温度範囲は、800℃～1300℃である。賦活処理の時間としては、3～180分間実施するのが良い。

【0041】

該賦活処理の時間が 3 分未満であると、比表面積が著しく低下し好ましくない。一方、180 分より長時間であると、生産性の低下を引起すだけでなく、炭化収率を著しく低



下させるため好ましくない。

#### 【0042】

繊維状活性炭の前駆体繊維から繊維状活性炭を製造するもう一つの方法としては、アルカリ賦活がある。アルカリ賦活法とは、原料に水酸化アルカリや炭酸アルカリを含浸させ、所定の温度域まで等速昇温させることにより活性炭を得る手法である。アルカリ賦活で用いられる賦活剤としては、例えばKOH、NaOH等のアルカリ金属の水酸化物、Ba(OH)<sub>2</sub>等のアルカリ土類金属の水酸化物等が挙げられるが、これらの中でもKOH、NaOHが好ましい。アルカリ賦活する時の条件は、用いる賦活剤により異なるため一概に言えないが、例えばKOHを用いた場合には温度400～1000℃、好ましくは550～800℃まで昇温する。

#### 【0043】

アルカリ賦活の処理時間も昇温速度、処理温度に応じて適宜選定すればよいが、550～800℃で1秒間～数時間、好ましくは1秒間～1時間であることが好ましい。賦活剤は通常水溶液の状態として用いられ、濃度としては0.1～90wt%程度が採用される。

#### 【0044】

賦活剤の水溶液濃度が0.1wt%未満であると、高比表面積の繊維状活性炭を製造することができず好ましくない。また、90wt%を超えると、高比表面積の繊維状活性炭を製造することができないだけでなく、炭化収率を低減させるため好ましくない。より好ましくは1～50wt%である。

#### 【0045】

繊維状活性炭の前駆体繊維をアルカリ水溶液に含浸させ、所定の温度域まで等速昇温させることで目的とする繊維状活性炭を得ることが出来る。上記の方法で得た繊維状活性炭表面には、アルカリやアルカリ塩などが存在することがある。それゆえ、水洗、乾燥などの処理を行っても良い。

#### 【0046】

繊維状活性炭の前駆体繊維に、上記で述べた水蒸気賦活またはアルカリ賦活またはこれら二つの組み合わせを実施することで、2nm以上の細孔直径を有し、かつその繊維径が500nm以下である繊維状活性炭を得ることが出来る。

#### 【実施例】

#### 【0047】

以下に本発明の実施例を述べる。尚、以下に記載される内容により本発明が限定されるものではない。繊維状活性炭または繊維状活性炭からなる不織布の繊維径は走査電子顕微鏡（株式会社日立製作所製S-2400）にて測定した。また、繊維状活性炭または繊維状活性炭からなる不織布の全比表面積、細孔径分布は、比表面積・細孔分布測定装置（ユアサ アイオニクス株式会社製「NOVA1200」）で評価した窒素吸着量、窒素吸着等温線からそれぞれ求めた。

#### 【0048】

「繊維状活性炭の前駆体繊維の製造」

繊維状活性炭の前駆体繊維1の製造

ポリアクリロニトリル（和光純薬工業株式会社製）1重量部、N，N-ジメチルホルムアミド（和光純薬工業株式会社、試薬特級）9重量部よりなる溶液を作成した。図2に示す装置を用いて、該溶液を繊維状物質捕集電極に30分間吐出することで、不織布を作成した。なお、溶液噴出ノズルの内径は0.8mm、電圧は12kV、溶液噴出ノズルから繊維状物質捕集電極5までの距離は10cmであった。上記不織布を空气中30℃から300℃まで1℃/分で昇温した後、次いで窒素雰囲気下5℃/分で300℃から700℃まで昇温することで、炭化した不織布を得た。なお、炭化した不織布を走査型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製S-2400）で測定したところ、平均繊維径は100nmであった。上記で得た炭化した不織布を以下、繊維状活性炭の前駆体繊維1とする。

#### 【0049】

### 繊維状活性炭の前駆体繊維 2 の製造

熱可塑性樹脂としてポリ-4-メチルペンテン-1 (TPX: グレード RT-18 [三井化学株式会社製]) 100 重量部とメソフェーズピッチ AR-HP (三菱ガス化学株式会社製) 11.1 部を同方向二軸押出機 (株式会社日本製鋼所製 TEX-30、バレル温度 290℃、窒素気流下) で熔融混練して樹脂組成物を作成した。上記樹脂組成物を 300℃ で紡糸口金より紡糸し、複合繊維を得た。次に、複合繊維を空气中、200℃ で 20 時間保持して安定化处理した複合繊維を得た。次に、安定化处理した複合繊維を窒素雰囲気下 1℃/分 で 500℃ まで昇温して熱可塑性樹脂を除去した。熱可塑性樹脂を除去後、窒素雰囲気下で 30℃ から 700℃ まで 5℃/分 で焼成することで繊維状活性炭の前駆体繊維 2 を得た。なお、電子顕微鏡写真から評価した平均繊維径は 200 nm であった。

#### 【0050】

##### [実施例 1]

繊維状活性炭の前駆体繊維 1 に対し、水蒸気賦活を 850℃ で 1 時間処理することによって行い、繊維状活性炭からなる不織布を作成した。この電子顕微鏡写真図を図 3 に示す。電子顕微鏡で評価した繊維状活性炭の平均繊維径は 100 nm であった。なお、窒素吸着量から評価した全比表面積は  $1300 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。また、窒素吸着等温線から求める細孔径分布において、細孔直径 2 nm 以上の比表面積が  $550 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、細孔直径 2 nm 以上の比表面積と全比表面積との比が 0.3 以上であった。

#### 【0051】

##### [実施例 2]

1 重量部の繊維状活性炭の前駆体繊維 1 を 5 重量部の 2.5 wt % 水酸化カリウム水溶液に浸漬させた。次いで、この溶液を窒素雰囲気下 5℃/分 で 800℃ まで昇温、30 分間保持した。その後、水洗を 3 回繰り返した後、200℃ で 1 昼夜真空乾燥を実施し、繊維状活性炭からなる不織布を作成した。この電子顕微鏡写真を図 4 に掲載する。電子顕微鏡で評価した繊維状活性炭の平均繊維径は 100 nm であった。窒素吸着量から評価した全比表面積は  $2200 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。また、窒素吸着等温線から求める細孔径分布において、細孔直径 2 nm 以上の比表面積が  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、細孔直径 2 nm 以上の比表面積と全比表面積との比が 0.3 以上であった。

#### 【0052】

##### [実施例 3]

1 重量部の繊維状活性炭の前駆体繊維 2 を 5 重量部の 30 wt % 水酸化カリウム水溶液に浸漬させた。次いで、この溶液を窒素雰囲気下 5℃/分 で 800℃ まで昇温、30 分間保持した。その後、水洗を 3 回繰り返した後、200℃ で 1 昼夜真空乾燥を実施し、繊維状活性炭を作成した。この電子顕微鏡写真を図 5 に掲載する。電子顕微鏡で評価した繊維状活性炭の平均繊維径は 200 nm であった。窒素吸着量から評価した全比表面積は  $980 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。また、窒素吸着等温線から求める細孔径分布において、細孔直径 2 nm 以上の比表面積が  $350 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、細孔直径 2 nm 以上の比表面積と全比表面積との比が 0.3 以上であった。

#### 【0053】

##### [比較例 1]

比表面積  $1204 \text{ m}^2/\text{g}$  を有する活性炭粉末 (二村化学工業製) を 50 % 濃度の水酸化カリウム水溶液に浸漬した。その後、このスラリーを窒素雰囲気下、650℃ に昇温、60 分間保持した後、室温に冷却した。水洗を実施した後、乾燥機に入れて 115℃ で乾燥し、得られた活性炭を粉砕した。

#### 【0054】

得られた活性炭粉末の全比表面積は  $1655 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。また、窒素吸着等温線から求める細孔径分布において、細孔直径 2 nm 以上の比表面積が  $1420 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、細孔直径 2 nm 以上の比表面積と全比表面積との比が 0.3 以上であった。

#### 【0055】

得た活性炭は粒状であるため、成型性・加工性に乏しく、本願のような不織布状とする

ことができなかった。

【図面の簡単な説明】

【0056】

【図1】本発明の繊維状活性炭を製造するための装置構成の一態様を模式的に示した図である。

【図2】本発明の繊維状活性炭を製造するための装置構成の一態様を模式的に示した図である。

【図3】実施例1の操作で得られた繊維状活性炭（不織布状）の表面を走査型電子顕微鏡で撮影（6000倍）して得られた写真図であって、図右下の目盛りは5  $\mu$ mである。

【図4】実施例2の操作で得られた繊維状活性炭（不織布状）の表面を走査型電子顕微鏡で撮影（6000倍）して得られた写真図であって、図右下の目盛りは5  $\mu$ mである。

【図5】実施例3の操作で得られた繊維状活性炭（不織布状）の表面を走査型電子顕微鏡で撮影（1000倍）して得られた写真図であって、図右下の目盛りは50  $\mu$ mである。

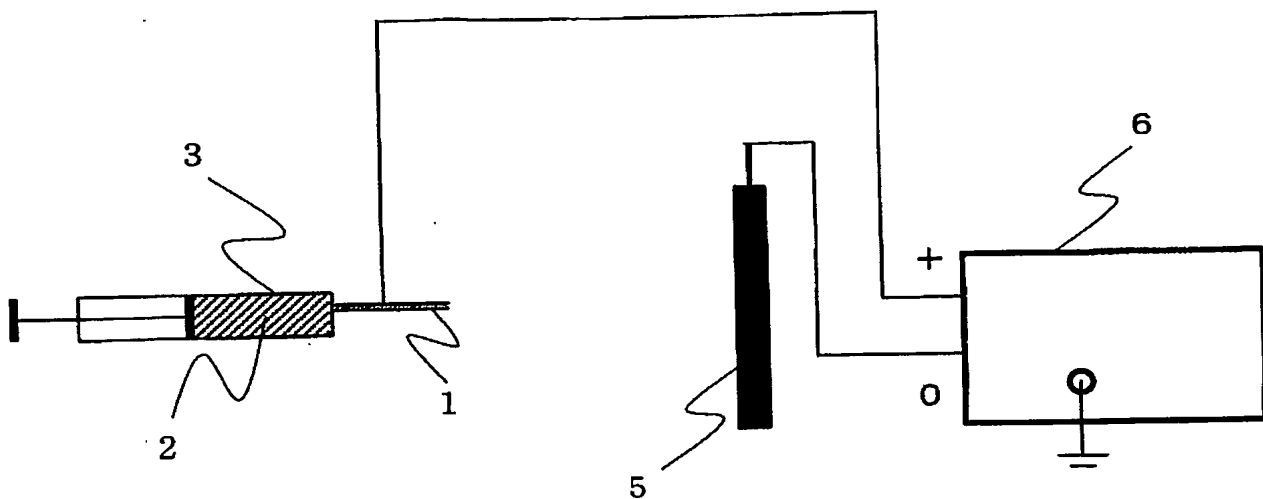
【符号の説明】

【0057】

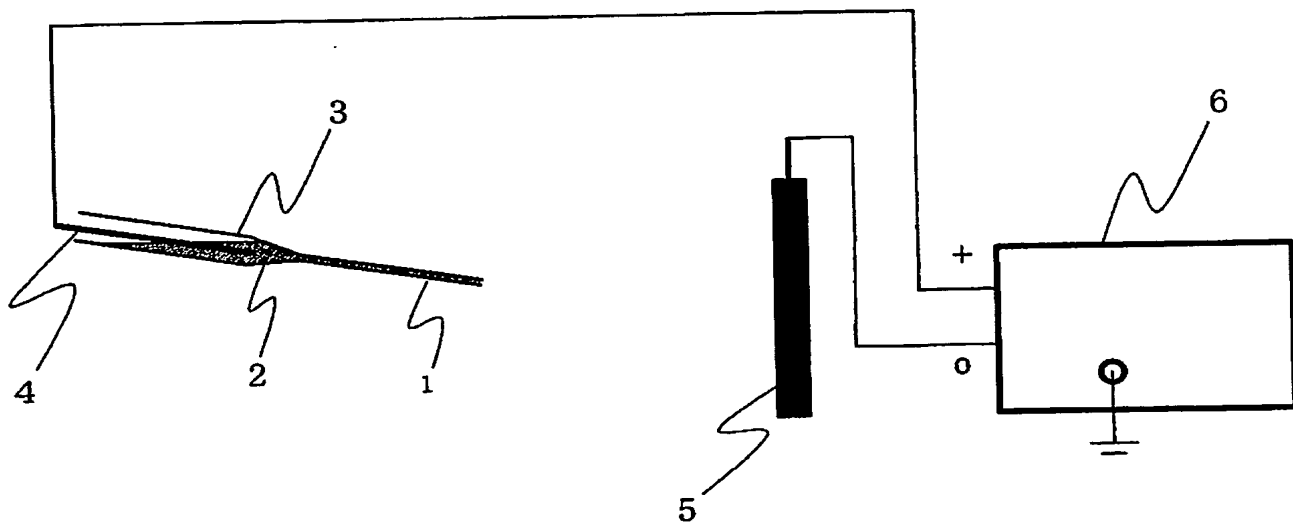
- 1 溶液噴出ノズル
- 2 溶液
- 3 溶液保持槽
- 4 電極
- 5 繊維状物質捕集電極
- 6 高電圧発生器

【書類名】 図面

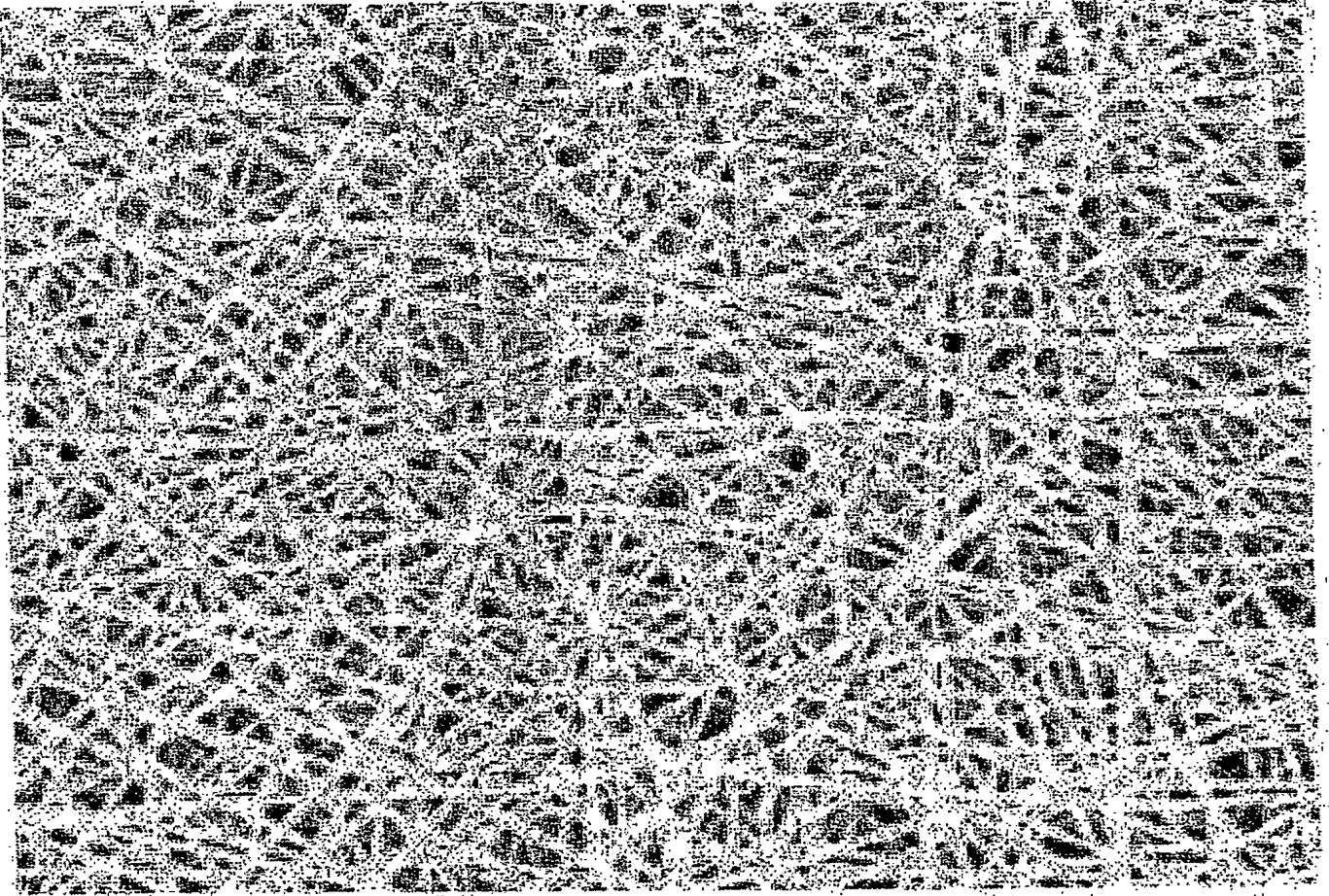
【図 1】



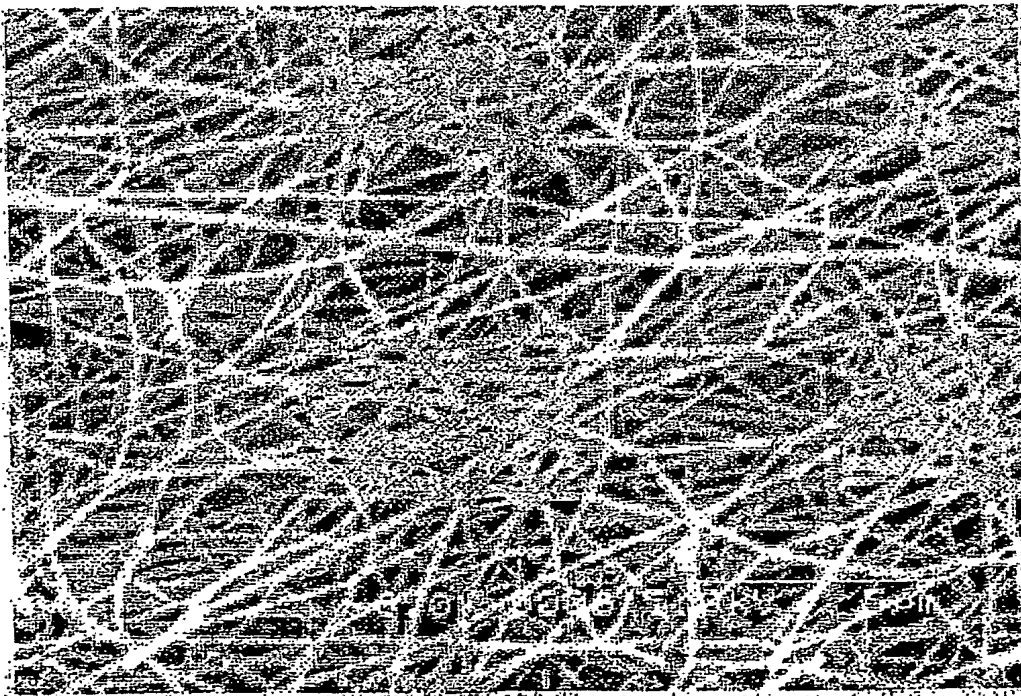
【図 2】



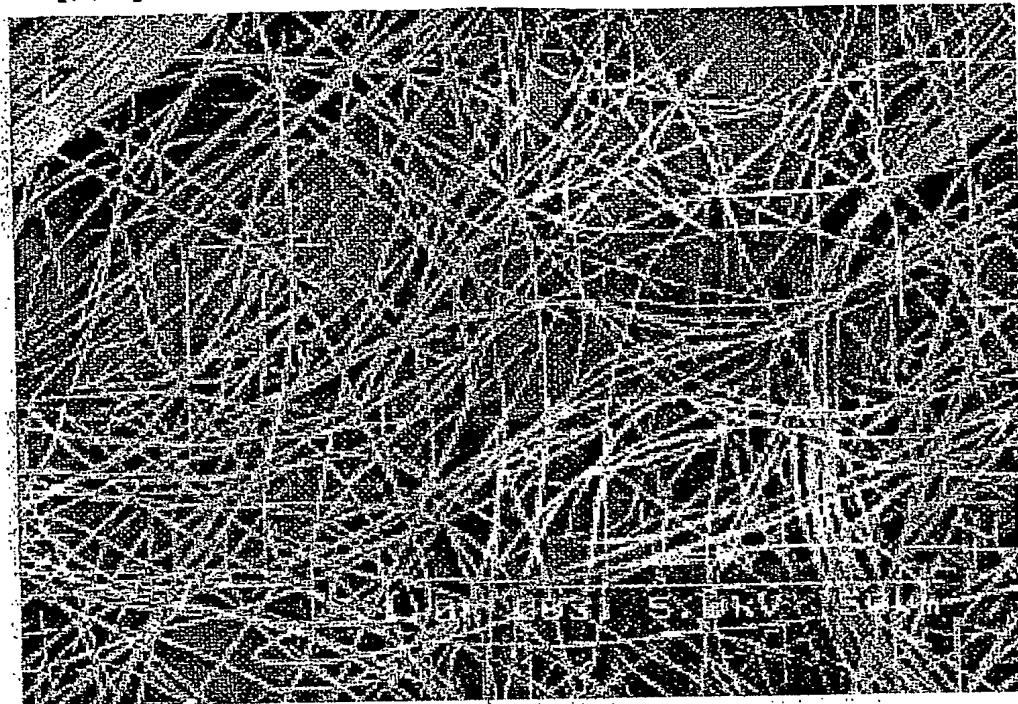
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】成型、加工性に優れるとともに、見掛け表面積の大きな活性炭を提供することを提供すること。

【解決手段】表面に細孔を有する活性炭において、その細孔直径が0.1～200 nmの範囲にあり、かつ、活性炭が繊維形状で、その繊維径が1000 nm以下である、繊維状活性炭。

【選択図】なし

特願 2003-327509

出願人履歴情報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

氏 名

帝人株式会社